

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-166039

⑤ Int.Cl.⁴G 11 B 7/24
B 41 M 5/26
G 11 B 11/10

識別記号

庁内整理番号

B-8421-5D
V-7265-2H
A-8421-5D

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月9日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全16頁)

⑭ 発明の名称 光記録媒体

⑯ 特 願 昭61-309897

⑰ 出 願 昭61(1986)12月27日

⑱ 発 明 者 中 山 正 俊 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑲ 発 明 者 桑 原 恒 男 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑳ 発 明 者 上 田 国 博 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

㉑ 発 明 者 石 崎 秀 樹 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

㉒ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 石井 陽一

明 細 書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上にプラズマ重合膜下地層を有し、このプラズマ重合膜下地層の上に中間層を有し、この中間層の上に記録層を有する光記録媒体であって、前記プラズマ重合膜下地層が有機珪素化合物を重合することにより形成されるものであり、かつこのプラズマ重合膜下地層の6328Åにおける屈折率が1.3~1.7であることを特徴とする光記録媒体。

(2) 前記プラズマ重合膜下地層の厚さが10~1000Åである特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。

(3) 前記プラズマ重合膜下地層中のSi含有量が2~95at%である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の光記録媒体。

(4) 基板上にプラズマ重合膜下地層を有し、このプラズマ重合膜下地層の上に中間層を有し、この中間層の上に記録層を有し、この記録層の上に直接または保護層を介してプラズマ重合膜保護層を形成した光記録媒体であって、

前記プラズマ重合膜下地層およびプラズマ重合膜保護層が有機珪素化合物を重合することにより形成されるものであり、かつこのプラズマ重合膜下地層およびプラズマ重合膜保護層の6328Åにおける屈折率が1.3~1.7であることを特徴とする光記録媒体。

(5) 前記プラズマ重合膜下地層およびプラズマ重合膜保護層の厚さが10~1000Åである特許請求の範囲第4項に記載の光記録媒体。

(6) 前記プラズマ重合膜下地層およびプラズマ重合膜保護層中のSi含有量が2~95at%である特許請求の範囲第4項または第5項に記載の光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

I 発明の背景

技術分野

本発明は、レーザー光等の熱および光を用いて情報の記録、再生を行う光磁気記録媒体等の光記録媒体に関する。

先行技術とその問題点

光記録媒体の一つとして、光磁気メモリ媒体がある。

光磁気メモリの記録媒体としては、
 $MnBi$ 、 $MnAlGe$ 、 $MnSb$ 、
 $MnCuBi$ 、 $GdFe$ 、 $TbFe$ 、
 $GdCo$ 、 $PtCo$ 、 $TbCo$ 、
 $TbFeCo$ 、 $GdFeCo$ 、
 $TbFeO_3$ 、 $GdIG$ 、 $GdTbFe$ 、
 $GdTbFeCoBi$ 、 $CoFe_2O_4$

等の材料が知られている。これらは、真空蒸着法やスパッタリング法等の方法で、プラスチックやガラス等の透明基板上に薄膜として形

のまま残る。

記録された光磁気メモリの読み取りは、同じようにレーザービームを用いて、このレーザービーム照射光の磁化の方向による反射光の偏光面の回転、すなわち磁気光効果を利用して行われる。

このような媒体に要求されることは、第1に、キュリー点が $100 \sim 200^\circ C$ 程度で補償点が室温付近であること。

第2に、ノイズとなる結晶粒界などの欠陥が比較的少ないこと。

第3に高温成膜や長時間成膜等の方法をとらずに、比較的大面積にわたって磁氣的、機械的に均一な膜が得られることがあげられる。

このような要求にこたえ、上記材料のなかで、近年、希土類-遷移金属の非晶質垂直磁性薄膜が大きな注目を集めている。

しかし、このような希土類-遷移金属非晶質薄膜からなる光磁気記録媒体は、大気に接したままで保存すると、基板をとおして侵入する

成される。これらの光磁気記録媒体に共通している特性としては、磁化容易軸が膜面に垂直方向にあり、さらに、カー効果やファラデー効果が大きいという点をあげることができる。

この性質を利用して、光磁気記録媒体の記録方法としては、例えば次の方法がある。

まず、最初に膜全体を“0”すなわち一様に磁化しておく（これを消去という）。つぎに、“1”を記録したい部分にレーザービームを照射する。レーザービームが照射されたところは温度が上昇し、キュリー一点に近づいた時、そしてさらにキュリー一点をこえた時には、保持力 H_c に近づく。そして、レーザービームを消し室温にもどせば、反磁場のエネルギーにより磁化は反転し、さには、レーザービームの照射の際、外部磁場を初期と反対の方向に与えて室温にもどすと、磁化反転し、“1”なる信号が記録される。

また、記録は初期状態が“0”であるから、レーザービームを照射しない部分に“0”

大気中の酸素や水により希土類が選択的に腐食あるいは酸化されてしまい、情報の記録、再生が不可能となる。

そこで、一般には、前記磁性薄膜層と基板との間に保護用の中間層を設けた構成を有するものが多く研究されている。

これらの中間層としては、例えば SiO 、 SiO_2 等の無機系の真空蒸着膜あるいは常温硬化性の樹脂の塗膜中間層等がある。

しかしながらこれらの中間層では、十分な防湿性は得られず、保存劣化等の問題がある。

このような問題に対処するために特開昭60-177449号では、中間層にガラスを用いて耐候性を向上させる旨の提案が開示されている。

他方、本発明者らは基板上にプラズマ重合膜を形成し、接着性と耐候性を向上させる旨の提案を行っている（特願昭60-180729号）。

また、媒体の特性の向上や耐久性の向上、

特に基板と磁性薄膜層との接着力の向上をはかるために、プラズマ処理をほどこした基板上にプラズマ重合膜を形成し、この上に磁性薄膜層を設ける旨の提案を行っている（特願昭60-181327号）。

さらには、媒体の磁性薄膜層表面からの水分等による劣化を防止する目的で、磁性薄膜層表面にプラズマ重合膜を形成し、これを保護層として用いたりあるいはさらにこのプラズマ重合膜の上に放射線硬化型化合物を含有する保護層を設ける旨の提案を行っている（特願昭60-182767号、同61-183285号）。

また、媒体の特性、特に耐久性、高湿度雰囲気中における保存性を良化する目的で基板上にプラズマ重合膜下地層を有し、このプラズマ重合膜下地層の上に、直接あるいは下地層を介して、希土類-遷移金属の非晶質磁性薄膜層を有し、この磁性薄膜層上にプラズマ重合膜保護層を形成する旨の提案を行っている（特願昭60-184799号）。

Ⅲ 発明の開示

このような目的は、以下の本発明によって達成される。

すなわち、本発明における第1の発明は、基板上にプラズマ重合膜下地層を有し、このプラズマ重合膜下地層の上に中間層を有し、この中間層の上に記録層を有する光記録媒体であって、前記プラズマ重合膜下地層が有機珪素化合物を重合することにより形成されるものであり、かつこのプラズマ重合膜下地層の6328Åにおける屈折率が1.3～1.7であることを特徴とする光記録媒体である。

また、第2の発明は、基板上にプラズマ重合膜下地層を有し、このプラズマ重合膜下地層の上に中間層を有し、この中間層の上に記録層を有し、この記録層の上に直接または保護層を介してプラズマ重合膜保護層を形成した光記録媒体であって、

前記プラズマ重合膜下地層およびプラズマ重合膜保護層が有機珪素化合物を重合することに

しかしながら、これらの提案では要求特性を必ずしも満足せず、より一層優れた特性を有する光磁気記録媒体が要求されている。

なお、特開昭61-184743号公報には、光記録媒体の無機材質層と有機材質層との間に、オルガノシリコン系のプラズマ重合膜を設けることにより各層のひび割れや膜はがれを防止できる旨が開示されている。

しかしながら、同公報の実施例に記載されているような圧力（0.3～3 Torr）にて成膜されるプラズマ重合膜は好適な屈折率を示さず、従って、十分な耐候性および接着性が得られないことが判明した。

なお、このような問題は、いわゆる相転移タイプの記録層を有する光記録媒体でも同様である。

Ⅱ 発明の目的

本発明の目的は、耐候性および接着性に優れた光記録媒体を提供することにある。

より形成されるものであり、かつこのプラズマ重合膜下地層およびプラズマ重合膜保護層の6328Åにおける屈折率が1.3～1.7であることを特徴とする光記録媒体である。

Ⅳ 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について、詳細に説明する。

第1図および第2図は、それぞれ、本発明の光記録媒体のうち光磁気記録媒体の一実施態様を示す断面図である。

第1図に示す態様において、本発明の光磁気記録媒体1は、基板11上にプラズマ重合膜下地層12を有し、このプラズマ重合膜下地層12の上に中間層15を有し、この中間層15の上に記録層としての希土類-遷移金属の非晶質磁性薄膜層14を有する。

そして、非晶質磁性薄膜層14上には、さらに保護層16および保護膜19を有する。

また、第2図に示す態様においては、希土類

遷移金属の非晶質磁性薄膜層14の上に、さらに直接または保護層16を介してプラズマ重合膜保護層17を形成したものである。そして、プラズマ重合膜保護層17上には、さらに保護膜19を有する。

本発明において、プラズマ重合膜下地層12(第1図と第2図の態様)およびプラズマ重合膜保護層17(第2図の態様)のプラズマ重合膜は、有機珪素化合物を重合したものである。

有機珪素化合物としては、以下のものが好ましい。

i) シロキサン系

テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロシロキサン、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、トリエトキシビニルシラン、ジメチルエトキシビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメトキシメチル

シラン、ジメトキシ-3-メルカプトプロピルメチルシラン、トリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、ターシャリーブトキシトリメチルシラン、ブチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、3-(N-メチルアミノプロピル)トリエトキシシラン、ジエトキシジビニルシラン、ジエトキシジエチルシラン、エチルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、p-クロロフェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、2-シアノエチルトリエトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-アリルアミノプロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ヘキサトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メチルア

ロロシラン、ジメトキシメチルシラン、トリメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、トリメトキシシラノール、ヒドロキシメチルトリメチルシラン、メトキシトリメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、エトキシトリメトキシシラン、ビス(2-クロロエトキシ)メチルシラン、アセトキシトリメチルシラン、クロロメチルジメチルエトキシシラン、2-クロロエトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、エチルトリメトキシシラン、トリス(2-クロロエトキシ)シラン、ジメトキシメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルシラン、1-クロロメチル-2-クロロエトキシトリメチルシラン、アリルオキシトリメチルシラン、エトキシジメチルビニルシラン、イソプロフェノキシトリメチルシラン、3-クロロプロピルジメトキシメチルシラン、クロロメチルジエトキシメチルシラン、トリエトキシクロロシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、ジエトキシジメ

チルトリメトキシシラン、メチルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ジエトキシメチルフェニルシラン、p-クロロフェニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、テトラアリルオキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、テトラフェノキシシラン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、ヘキサエチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリフェニルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロシロキサン。

ii) シラン系

ビニルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルチオトリメチルシラン、ジメチルプロピルクロロシラン、ジアリルジクロロシ

ラン、ブチルジメチルシラン、テトラエチルシラン、ヘキサメチルジシラン、テトラメチルシラン、ジエチルシラン、エチニルトリメチルシラン、アリルジメチルクロロシラン、トリメチルビニルシラン、ジエチルメチルシラン、ジメチルアミノトリメチルシラン、トリエチルシラン、アリルトリメチルシラン、メチルトリビニルシラン、テトラビニルシラン、フェニルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルシクロトリシラザン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクトメチルシクロテトラシラザン。

これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

その他、上記各種有機珪素化合物や、シラン(SiH_4)と炭化水素系化合物とを用いてもよい。

炭化水素系化合物としては、通常操作性のよいことから、常温で気体のメタン、エタン、ブ

タン、プロパン、ブタン、ペンタン、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、アセチレン、メチルアセチレン、その他の飽和ないし不飽和の炭化水素の1種以上を用い、シラン等の珪素化合物に対し炭化水素系化合物は通常、モル比で50倍程度以下用いることができる。

本発明の、プラズマ重合膜は、6328 Åにおける屈折率 n が1.3~1.7とする。

このような屈折率とするのは、 n が1.3未満では、膜の緻密性が不十分であり、十分な耐候性が得られず、接着性も十分ではないからであり、また、1.7をこえると、重合膜の硬さが増し、重合膜に接して設けられるスパッタ膜、蒸着膜等、例えば後述する中間層15や保護層16等との接着が不良となるからである。

なお、本発明において中間層15や保護層16等の材質として好ましく用いられるガラス(後記)は、その6328 Åにおける n が1.5程度であり、これと類似する値の n を有する。

より重合膜を形成するものである。

またプラズマ重合膜保護層17(第2図の隠線)は、下地層12と同様に磁性薄膜層14上にプラズマ重合膜を形成するものである。

このような保護層17を形成することにより、防湿性がさらに向上する。

なお、プラズマ重合膜保護層17は、磁性薄膜層14上に後述する中間層15と同材質の保護層16を介して設けられてもよい。

プラズマ重合の原理について概説すると、気体を低圧に保ち電場を作用させると、気体中に少量存在する自由電子は、常圧に比べ分子間距離が非常に大きいため、電界加速を受け、5~10 eVの運動エネルギー(電子温度)を獲得する。

この加速電子が原子や分子に衝突すると、原子軌道や分子軌道を分断し、これらを電子、イオン、中性ラジカルなど、通常の状態では不安定の化学種に解離させる。

解離した電子は再び電界加速を受けて、別の

するプラズマ重合膜とすることが好ましい。

このような n とするには、後述のように低成膜率および低圧のプラズマ重合条件を選べばよい。

本発明において、プラズマ重合膜下地層12(第1図と第2図の隠線)およびプラズマ重合膜保護層17(第2図の隠線)の厚さは、それぞれ10~1000 Å、好ましくは50~600 Åとするのがよい。

このような厚さとするのは10 Å未満では、本発明の実効が得られないからであり、1000 Åをこえても本発明の効果に差異はなく、この値以上にする必要がないからである。

なお、膜厚の測定は、エリブソメーター等を用いればよい。

このような膜厚の制御は、プラズマ重合膜形成時の反応時間、原料ガス流量等を制御すればよい。

プラズマ重合膜下地層12は、前述の原料ガスの放電プラズマを基板に接触させることに

原子や分子を解離させるが、この連鎖作用で気体はたちまち高度の電離状態となる。そしてこれは、プラズマガスと呼ばれている。

気体分子は電子との衝突の機会が少ないのでエネルギーをあまり吸収せず、常温に近い温度に保たれている。

このような、電子の運動エネルギー（電子温度）と、分子の熱運動（ガス温度）が分離した系は低温プラズマと呼ばれ、ここでは化学種が比較的原型を保ったまま重合等の加成的化学反応を進めうる状況を創出しており、本発明はこの状況を利用して基板上にプラズマ重合膜を形成しようとするものである。なお、低温プラズマを利用するため、基板への熱影響は全くない。

基板表面にプラズマ重合膜を形成する装置例が第3図に示してある。第3図は、周波数可変型の電源を用いたプラズマ重合装置である。

第3図において、反応容器Rには、原料ガス源511または512から原料ガスがそれぞれ

Torrの真空度の範囲に維持する。

操作においては、反応容器R内がまず 10^{-5} Torr以下になるまで容器内を排気し、その後処理ガスが所定の流量において容器内に混合状態で供給させる。

そして、成膜率は $50 \sim 200 \text{ \AA} / \text{min}$ とするのがよい。

このとき、反応容器内の真空は 0.1 Torr 未満、好ましくは $0.005 \sim 0.08 \text{ Torr}$ の範囲に管理される。

原料ガスの流量が安定すると、電源がオンにされる。こうして、基板上にプラズマ上に重合膜が形成される。

なお、キャリアガスとして、 Ar 、 N_2 、 He 、 H_2 などを使用してもよい。

また、印加電流、処理時間等は通常の条件とすればよい。

プラズマ発生源としては、高周波放電の他に、マイクロ波放電、直流放電、交流放電等いずれでも利用できる。

マスフローコントローラ521および522を経て供給される。ガス源511または512から別々のガスを供給する場合は、混合器53において混合して供給する。

原料ガスは、各々 $1 \sim 250 \text{ ml} / \text{分}$ の流量範囲をとりうる。

反応容器R内には、被処理基板111が一方の回転式電極552に支持される。

そして被処理基板111を挟むように回転式電極552に対向する電極551が設けられている。

一方の電極551は、例えば周波数可変型の電源54に接続され、他方の回転式電極552は8にて接地されている。

さらに、反応容器R内には、容器内を排気するための真空系統が配備され、そしてこれは油回転ポンプ56、液体窒素トラップ57、油拡散ポンプ58および真空コントローラ59を含む。これら真空系統は、反応容器内を 0.1 Torr 未満、好ましくは $0.005 \sim 0.08$

本発明では、特に動作圧力が低圧にあるので、磁場を併用するマグネトロン方式を用いるのが好ましい。

なお、本発明において原料に液体モノマーを用いる場合は、第3図におけるガス源511、512のところに液体モノマーを入れた容器を恒温槽に設置して使用すればよい。

このように形成される本発明の光磁気記録媒体のプラズマ重合膜中のSi含有量は、通常 $2 \sim 95 \text{ at\%}$ 、特に $2 \sim 80 \text{ at\%}$ 程度とする。

また、プラズマ重合膜中のC含有量は、 $5 \sim 50 \text{ at\%}$ 程度、Hは $5 \sim 90 \text{ at\%}$ 程度含有されることが好ましい。

なお、プラズマ重合膜中にOが含有される場合は、通常 40 at\% 程度以下とされる。

なお、プラズマ重合膜中のSi、C、Hおよびその他の元素の含有量の分析は、SIMS（二次イオン質量分析）等に従えばよい。SIMSを用いる場合、プラズマ重合膜表面にて、Si、C、Hおよびその他の元素をカウン

トして算出されればよい。

あるいは、Ar等でイオンエッチングを行いながら、Si, C, Hおよびその他の元素のプロファイルを測定して算出してもよい。

SIMSの測定については、表面科学基礎講座第3巻(1984)表面分析の基礎と応用(p70)“SIMSおよびLAMMA”の記載に従えばよい。

本発明の光記録媒体に用いられる基板11は、樹脂によって形成される。

好ましい樹脂としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリメチルペンテン樹脂等があげられる。

これらの樹脂のうち、耐久性、特にソリなどに対する耐性等の点でポリカーボネート樹脂が好ましい。

この場合のポリカーボネート樹脂としては、脂肪族ポリカーボネート、芳香族-脂肪族ポリカーボネート、芳香族ポリカーボネートのいずれであってもよいが、特に芳香族ポリカーボ

る)とされる。また、溝の中は、トラック巾程度とされる。

そして、通常、この溝の凹部に位置する磁性薄膜層を記録トラック部として、書き込み光および読み出し光を基板裏面側から照射することが好ましい。

このように構成することにより、書き込み感度と読み出しのC/N比が向上し、しかもトラック巾の制御信号は大きくなる。

また、その他の基板の形状として、テープ、ドラム等としてもよい。

本発明において、プラズマ重合膜下地層12は、プラズマ処理した基板11上に形成してもよい。

基板11表面をプラズマ処理することによって、基板11との接着力が向上し、ひいてはこの基板11とプラズマ重合膜下地層12との接着力が向上する。

基板11表面のプラズマ処理法の原理、方法および形成条件等は前述したプラズマ重合法の

ネート樹脂であることが好ましい。これらのうちでは融点、結晶性、とり扱い等の点でビスフェノールからのポリカーボネート樹脂が好ましい。なかでもビスフェノールAタイプのポリカーボネート樹脂は最も好ましく用いられる。また、ポリカーボネート樹脂の数平均分子量は、10,000~15,000程度であることが好ましい。

このような基板11の830nmの屈折率は通常1.55~1.59程度である。

なお、記録は基板11をとおして行うので、書き込み光ないし読み出し光に対する透過率は86%以上とする。

また、基板11は、通常ディスク状とし、1.2~1.5mm程度の厚さとする。

このようなディスク状基板の磁性薄膜層形成面には、トラッキング用の溝が形成されてもよい。

溝の深さは、 $\lambda/8n$ 程度、特に $\lambda/6n \sim \lambda/12n$ (ここに、 n は基板の屈折率であ

それと基本的にはほぼ同一である。

ただし、プラズマ処理は原則として、無機ガスを処理ガスとして用い、他方、前述したプラズマ重合法によるプラズマ重合膜下地層12の形成には原則として、有機ガス(場合によっては無機ガスを混入させてもよい)を原料ガスとしてとして用いる。

本発明におけるプラズマ処理ガスとしては、特に制限はない。

すなわち、 H_2 、Ar、He、 O_2 、 N_2 、空気、 NH_3 、 O_3 、 H_2O や、NO、 N_2O 、 NO_2 などの NO_x 等の中から適宜選定し、これらの単独ないし混合したものいずれであってもよい。

さらにプラズマ処理電源の周波数については、特に制限はなく、直流、交流、マイクロ波等いずれであってもよい。

なお、基板11の裏面(記録層としての磁性薄膜層14を設層しない側)にもさらにプラズマ重合膜を設層してもよい。

本発明における中間層15は、酸素、炭素、窒素、硫黄等を含む化合物、例えば、 SiO_2 、 SiO 、 AlN 、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 ZnS 、 BN 、 TiO_2 、 TiN 等ないしこれらの混合物などの各種誘導体物質；ガラス、例えばホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、アルミニウムホウケイ酸ガラス等あるいはこのものに Si_3N_4 等を含むものなどの材質を用いればよい。なかでも、 SiO_2 40～80wt%のホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、アルミニウムホウケイ酸ガラスや、これらの SiO_2 の一部を Si_3N_4 等で置換したものが好ましい。

これらのうちで特に好ましいものとしては、下記のもので挙げられる。

(1) 酸化ケイ素40～60wt%と、

BaO 、 CaO 、 SrO 、 MgO 、 ZnO 、 PbO 等の2価金属酸化物50wt%以下および／またはアルカリ金属酸化物10wt%以下と、酸化ホウ素および／または酸化アルミニウムと

あるいはこれらの混合物などの誘導体物質を誘電体層として500～1500Å程度に設けたものが好ましい。

この場合、誘電体層は800nmにおける屈折率1.8～3.0のものが好ましく、Siと希土類金属および／またはAlとを含み、OおよびNを含むものが好適である。

本発明において記録層として用いる磁性薄膜層14は、変調された熱ビームあるいは変調された磁界により、情報が磁気的に記録されるものであり、記録情報は磁気-光変換して再生するものである。

このような磁性薄膜層14の材質としては、Gd、Tb等の希土類金属とFe、Co等の遷移金属の合金をスパッタ、蒸着法等により、非晶質膜として形成したものであり、しかもFeとCoを必須含有成分とするものである。

この場合、FeとCoの総含有量は、65～85at%であることが好ましい。

そして、残部は実質的に希土類金属、特に

を含有するもの。

(2) Siと他の金属または半金属元素としてBa、Ca、Sr、Mg、Zn、Pb等の1種以上、Al、Bの1種以上およびアルカリ金属元素の1種以上のうちの少なくとも1つとを含み、全金属ないし半金属中のSi原子比が0.3～0.9であり、さらにOおよびNを含み、 $O/(O+N)$ が0.4～0.8であるもの。

このような中間層15は、500～3000Å、好ましくは800～2500Åの厚さとするのがよい。

500Å未満となると、耐候性が十分でないからであり、1500Åをこえると、厚すぎて媒体とした場合感度が低下してしまうからである。

なお、これら中間層15としては、上記のガラス層を下地中間層として300～1000Å程度に設け、この上に SiO_2 、 SiO 、 Si_3N_4 、 AlN 、 Al_2O_3 、 ZnS 等、

Gdおよび／またはTbである。

そして、その好適例としては、 TbFeCo 、 GdFeCo 、 GdTbFeCo 等がある。

なお、これら磁性薄膜層中には10at%以下の範囲でCr、Al、Ti、Pt、Si、Mo、Mn、V、Ni、Cu、Zn、Ge、Au等が含有されてもよい。

また、希土類元素として10at%以下の範囲でSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等を含有してもよい。

このような磁性薄膜層の膜厚は、0.01～1μmが好ましい。

この他記録層の材質としては、いわゆる相転移タイプのものとして、例えば、

Te-Se、Te-Se-Sn、
Te-Ge、Te-In、Te-Sn、
Te-Ge-Sb-S、
Te-Ge-As-Si、Te-Si、
Te-Ge-Si-Sb、
Te-Ge-Bi、
Te-Ge-In-Ga、
Te-Si-Bi-Tl、
Te-Ge-Bi-In-S、
Te-As-Ge-Sb、
Te-Ge-Se-S、
Te-Ge-Se、
Te-As-Ge-Ga、
Te-Ge-S-In、
Se-Ge-Tl、Se-Te-As、
Se-Ge-Tl-Sb、
Se-Ge-Bi、Se-S (以上、特公昭
54-41902号、特許第1004835号

ガラスおよび各種酸化物、窒化物等の誘電体物質が好ましいが特に前記したガラスが好適である。

保護層16の厚さは一般に300~1500Å程度である。

なお、保護層16の形成は真空蒸着、スパッタ等によればよい。

本発明の光記録媒体において、保護膜19の材質としては、通常、公知の種々の有機系の物質を用いればよい。

より好ましくは、放射線硬化型化合物を電子線、紫外線等の放射線で硬化させたものを用いるのがよい。

用いる放射線硬化型化合物としては、イオン化エネルギーに感応し、ラジカル重合性を示す不飽和二重結合を有するアクリル酸、メタクリル酸、あるいはそれらのエステル化合物のようなアクリル系二重結合、ジアリルフタレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸、マレイン酸誘導体等の不飽和二重結合等の放射線照射

など)

TeO_x (特開昭58-54338号、特許第974257号記載のTe酸化物中に分散されたTe)、

TeO_x + PbO_x (特許第974258号)、

TeO_x + VO_x (特許第974257号)、その他、Te-Tl、Te-Tl-Si、Se-Zn-Sb、Te-Se-Ga、TeN_x等のTe、Seを主体とするカルコゲン系

Ge-Sn、Si-Sn等の非晶質-結晶質転移を生じる合金

Ag-Zn、Ag-Al-Cu、Cu-Al等の結晶構造変化によって色変化を生じる合金、In-Sb等の結晶粒径の変化を生じる合金などがある。

このような磁性薄膜層14上には、保護層16を設置することが好ましい。

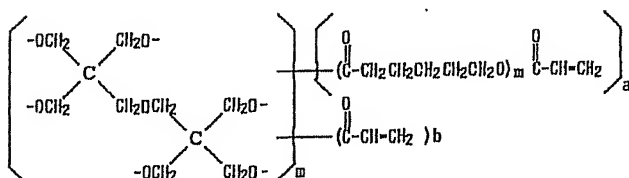
保護層16の材質としては、中間層15同様

による架橋あるいは重合する基を分子中に含有または導入したモノマー、オリゴマーおよびポリマー等を挙げることができる。

放射線硬化型モノマーとしては、分子量2000未満の化合物が、オリゴマーとしては分子量2000~10000のものが用いられる。

これらはスチレン、エチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、1,6-ヘキサングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサングリコールジメタクリレート等も挙げられるが、特に好ましいものとしては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート(メタクリレート)、ペンタエリスリトールアクリレート(メタクリレート)、トリメチロールプロパントリアクリレート(メタクリレート)、トリメチロールプロパンジエタクリレート(メタクリレート)、多官能オリ

ゴエステルアクリレート（アロニックス M-7100、M-5400、M-5500、M-5700、M-6250、M-6500、M-8030、M-8060、M-8100等、東亜合成）、ウレタンエラストマー（ニッポラン4040）のアクリル変性体、あるいはこれらのものにCOOH等の官能基が導入されたもの、フェノールエチレンオキシド付加物のアクリレート（メタクリレート）、下記一般式で示されるペンタエリスリトール縮合環にアクリル基（メタクリル基）またはε-カプロラクトン-アクリル基のついた化合物、



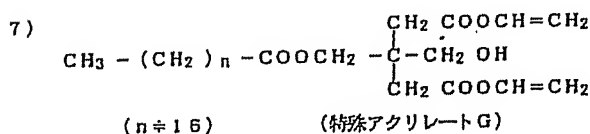
式中、 $m = 1$ 、 $a = 2$ 、 $b = 4$ の化合物（以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物Aという）、

$m = 1$ 、 $a = 3$ 、 $b = 3$ の化合物（以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物Bという）、

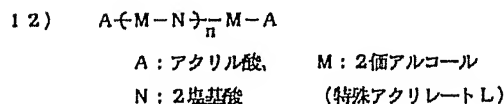
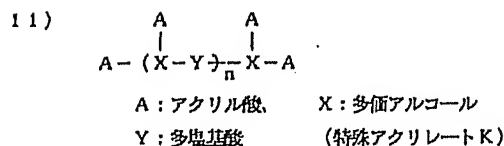
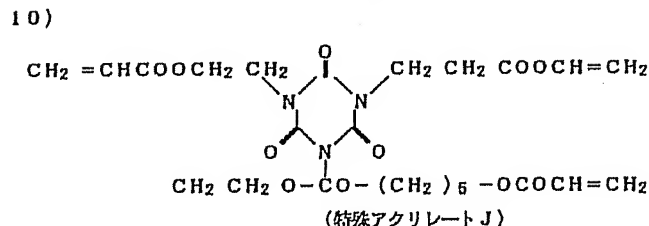
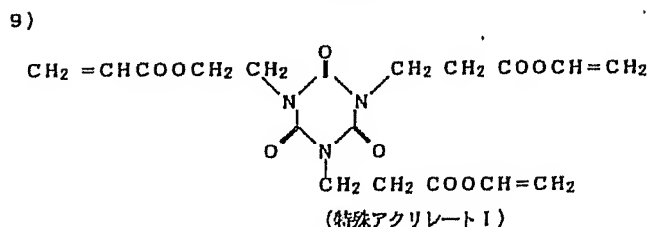
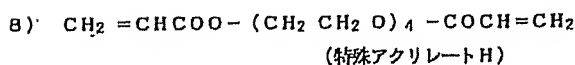
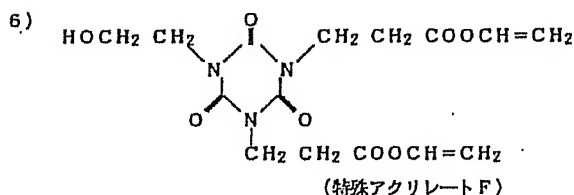
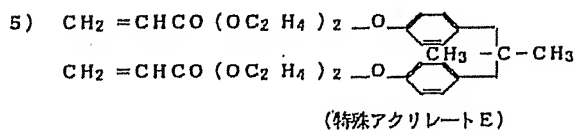
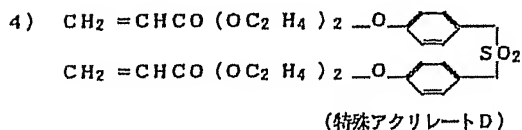
$m = 1$ 、 $a = 6$ 、 $b = 0$ の化合物（以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物Cという）、

$m = 2$ 、 $a = 6$ 、 $b = 0$ の化合物（以下、特殊ペンタエリスリトール縮合物Dという）、

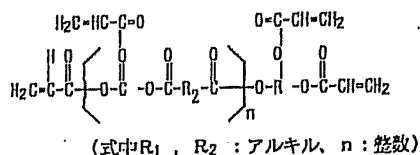
および下記式一般式で示される特殊アクリレート類等が挙げられる。



- 1) $(\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2)_3 - \text{CCH}_2 \text{ OH}$
(特殊アクリレートA)
- 2) $(\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2)_3 - \text{CCH}_2 \text{ OH}_3$
(特殊アクリレートB)
- 3) $(\text{CH}_2 = \text{CHCO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_n - \text{OCH}_2)_3 - \text{CCH}_2 \text{ CH}_3$
(特殊アクリレートC)



また、放射線硬化型オリゴマーとしては、下記一般式で示される多官能オリゴエステルアクリレートやウレタンエラストマーのアクリル変性体、あるいはこれらのものにCOOH等の官能基が導入されたもの等が挙げられる。



ン樹脂および誘導体（PVPオレフィン共重合体）、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、スピロアセタール樹脂、水酸基を含有するアクリルエステルおよびメタクリルエステルを重合成分として少なくとも一種含むアクリル系樹脂等も有効である。

このような放射線硬化型化合物の保護膜 19 の膜厚は 0.1 ~ 30 μm 、より好ましくは 1 ~ 10 μm である。

この膜厚が $0.1 \mu m$ 未満になると、一様な膜を形成できず、湿度が高い雰囲気中での防湿効果が十分でなく、磁性薄膜層 14 の耐久性が向上しない。また、 $30 \mu m$ をこえると、樹脂膜の硬化の際に伴う収縮により記録媒体の反りや保護膜中のクラックが生じ、実用に耐えない。

このような塗膜は、通常、スピナーコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピング等、種々の公知の方法を組み合わせで設けられればよい。この時の塗膜の設け条件は、塗

また、熱可塑性樹脂を放射線感応変性することによって得られる放射線硬化型化合物を用いてもよい。

このような放射線硬化性樹脂の具体例としては、ラジカル重合性を示す不飽和二重結合を有するアクリル酸、メタクリル酸、あるいはそれらのエステル化合物のようなアクリル系二重結合、ジアリルフタレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸、マレイン酸誘導体等の不飽和結合等の、放射線照射による架橋あるいは重合する基を熱可塑性樹脂の分子中に含有、または導入した樹脂である。

放射線硬化性樹脂に変性できる熱可塑性樹脂の例としては、塩化ビニル系共重合体、飽和ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂、繊維素誘導体等を挙げることができる。

その他、放射線感応変性に用いることのできる樹脂としては、多官能ポリエステル樹脂、ポリエーテルエステル樹脂、ポリビニルピロリド

膜組成の混合物の粘度、目的とする塗膜厚さ等を考慮して適宜決定すればよい。

このような塗膜を硬化させて保護層とするには、電子線、紫外線等の放射線を塗膜に照射すればよい。

電子線を用いる場合、放射線特性としては、加速電圧100～750KV、好ましくは150～300KVの放射線加速器を用い、吸収線量を0.5～20メガラッドになるように照射するのが好都合である。

一方、紫外線を用いる場合には、前述したような放射線硬化型化合物の中には、通常、光重合増感剤が加えられる。

この光重合増感剤としては、従来公知のもの
 でよく、例えばベンゾインメチルエーテル、ベン
 ゾインエチルエーテル、 α -メチルベンゾイ
 ン、 α -クロルデオキシベンゾイン等のベンゾ
 イン系、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ピ
 スジアルキルアミノベンゾフェノン等のケトン
 類、アセトラキノン、フェナントラキノン等の

キノン類、ベンジルジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のスルフィド類等を挙げることができる。光重合増感剤は樹脂固形分に対し、0.1～10重量%の範囲が望ましい。

そして、このような光重合増感剤と放射線硬化型化合物を含有する塗膜を紫外線によって硬化させるには、公知の種々の方法に従えばよい。

たとえば、キセノン放電管、水素放電管などの紫外線電球等を用いればよい。

このような保護膜19の上には、通常接着剤層を介して保護板が設けられる。

すなわち、前記の基板11の裏面（磁性薄膜層14を設けていない側の面）側からのみ記録・再生を行う、いわゆる片面記録の場合にのみ、この保護板を用いる。

このような保護板の樹脂材質は特別に透明性を要求されることはなく、種々の樹脂、例えば、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリス

て貼り合せて、両基板の裏面側から書き込みを行なう、いわゆる両面記録タイプとしてもよい。

さらに、これらの基板11や保護板の裏面（磁性薄膜層14を設けていない側の面）には各種保護膜としてのハードコート層を設けることが好ましい。

ハードコート層の材質としては、前述した保護膜19の材質と同様なものとしてもよい。

V 発明の具体的作用効果

本発明によれば、基板上にプラズマ重合膜下地層を有し、このプラズマ重合膜下地層の上に中間層を有し、この中間層の上に記録層を有する構成であるか、またはさらに記録層の上に直接または保護層を介してプラズマ重合膜保護層を有する構成であって、これらのプラズマ重合膜が有機珪素化合物を重合しており、かつこのプラズマ重合膜の6328Åにおける屈折率が1.3～1.7であるため、耐候性に優

チレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、メタクリル樹脂、ポリアミド、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリアセタール、ふっ素樹脂等の各種熱可塑性樹脂、

フェノール樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン、アルキド樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂等の各種熱可塑性樹脂等が使用可能である。

なお、ガラス、セラミック等の各種無機材質を保護板として用いてもよい。

このものの形状、寸法等は上記の基板11のそれとほぼ同様とされる。

このような保護板は、前述したように接着剤層を介して接着される。接着剤層は、通常、ホットメルト樹脂等の接着剤であって、この膜厚は1～100μm程度とされる。

他方、上記の保護板を用いる代りに、上記の磁性薄膜層14、保護層16、保護膜19等を有する基板をさらに1セット用いて、両磁性薄膜層を内側にして対向させて、接着剤層を用い

れ、かつこれに接してガラス等の材質の保護層等を設ける場合、接着が強固な光記録媒体が得られる。

VI 発明の具体的実施例

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

直径13cm、厚さ1.2mmのビスフェノールA系のポリカーボネート樹脂（分子量15000）からなる基板11を真空チャンバ中に入れ、一旦 10^{-5} Torrの真空に引いた後、処理ガスとしてArを用い、流量：50mL/分にてガス圧0.1Torrに保ちながら13.56MHzの高周波電圧をかけてプラズマを発生させ、基板11表面をプラズマ処理した。

その後、さらに第1表に示す条件にてプラズマ重合膜下地層12を基板11上に形成した。

これらのプラズマ重合膜の屈折率nは632

8 Åにて測定した。

なお、表中の略号は次のものを示す。

T F E ……テトラフルオロエチレン

V C ……塩化ビニル

V D C ……塩化ビニリデン

第 1 表

プラズマ 重合膜 No.	原 料 ガ ス 流量 (SCCM)	キャリアーガス (A r) 流量 (SCCM)	動作圧力 (Torr)	プラズマ パワー (W)	プラズマ 周波数	成膜率 (Å/min)	膜 厚 (Å)	n	Si 含量 (at%)	C 含 量 (at%)
1	テトラメトキシ シラン 12	5	0.07	250	13.56 (MHz)	150	350	1.63	8	33
2	トリエチル シラン 10	5	0.07	250	13.56 (MHz)	120	350	1.60	6	31
3	トリエチル シラン 0.5	5	0.003	550	13.56 (MHz)	20	350	1.79	7	33
4	トリエチル シラン 120	5	1.0	200	13.56 (MHz)	350	350	1.22	5	27
5	SiH ₄ +C ₂ H ₂ 5+5	—	0.07	250	13.56 (MHz)	110	350	1.58	12	30
6	T F E 10	5	0.07	250	13.56 (MHz)	150	350	1.60	—	41
7	V C 10	5	0.07	250	13.56 (MHz)	150	350	1.67	—	39
8	V D C 10	5	0.07	250	13.56 (MHz)	160	350	1.65	—	38

また、これらのプラズマ重合膜の元素分析は SIMS で測定し、また膜厚はエリブソメーターによって測定した。

このように形成されたプラズマ重合膜下地層 12 にガラス (SiO_2 48 wt%, Al_2O_3 15 wt%, B_2O_3 14 wt%, Na_2O 3 wt%, K_2O 2 wt%, BaO 5 wt%, CaO 9 wt%, MgO 4 wt%) の中間層 15 を高周波マグネトロンスパッタによって膜厚 900 Å に設層した。

この中間層 15 の上に 21 at% Tb、68 at% Fe、7 at% Co、4 at% Cr 合金薄膜をスパッタリングによって、厚さ 800 Å に設層し、磁性薄膜層 14 とした。

なお、ターゲットは、Fe ターゲットに Tb、Co、Cr チップをのせたものを用いた。

この磁性薄膜層 14 上にガラス (中間層の場合と同じ) の保護層 16 を膜厚 1000 Å にスパッタリングで設層し、この保護層 16 の上に

(1) C/N 比 (保存劣化)

初期の C/N 比と、60℃、90% RH にて 1000 時間保存後の C/N 比の変化 (劣化) 量を下記の条件で測定した。

回転スピード	4 m/sec
搬送周波数	500 KHz
分解能	30 KHz
記録パワー (830 nm)	3~4 mW
再生パワー (830 nm)	1 mW

(2) ビットエラーレート

初期と、60℃、90% RH にて 1000 時間保存後の EFM 信号のビットエラーレートを測定した。

(3) 接着強度

作製した光磁気ディスクの保護膜 19 の表面に接着テープを一定の圧力で接着させ、この接着テープを 180° の角度方向に一定の速度で引き離し、基板とスパッタ積層体 (中間層、磁性薄膜層、保護層、保護膜) との剥離に要した力を測定した。

下記の放射線硬化型化合物を含む塗布組成物を保護膜 19 としてスピナーコートで設層した。

(塗布組成物)

多官能オリゴエステルアクリレート	100 重量部
光増感剤	5 重量部

このような塗布組成物を設層後、紫外線を 15 sec 照射し架橋硬化させ、硬化膜とした。

この時の膜厚は 5 μm であった。

なお、これと同様な処理を上記の基板 11 裏面上にも行った。さらに保護層膜 19 上に直径 13 cm のポリカーボネート樹脂製の保護板を接着剤を用いて接着した。

このようにして第 2 表に示される各種光磁気ディスクを作製し、これらのサンプルについて、以下に示すような特性値を測定した。

そして、サンプル No. 9 (ブランク) の接着強度の値 W_0 に対する、各サンプルの接着強度の値 W を以下に示す向上率 (%) として表わした。これを初期の向上率とする。

$$\left(\frac{W}{W_0} - 1 \right) \times 100$$

なお、60℃、90% RH にて 1000 時間保存後の向上率 (%) も同様にして求めた。

結果を第 2 表に示す。

表 第 2

サンプル No.	プラズマ 重合膜 No.	C/N比 (dB) 保存後 変化量	ビットエラーレイト ($\times 10^{-6}$) 初 期	接着力 向上率 (%) 初 期	保存後
1	1	55.6	7.8	550	500
2	2	55.1	9.2	480	420
3	3	52.2	15.5	120	30
4	4	54.5	13.3	110	25
5	5	56.1	6.9	420	400
6	6	54.0	35.5	-50	ハグレ
7	7	52.0	16.1	10	測定不可
8	8	51.9	13.3	5	-5
9	9	52.2	9.1	0	-30

以上の実施例より本発明の効果は明らかである。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は、それぞれ、本発明の1例を示す光磁気記録媒体の1実施態様を示す断面図である。

第3図は、プラズマ重合装置の概略図である。

符号の説明

- 1 … 光磁気記録媒体、11 … 基板、
 12 … プラズマ重合膜、
 14 … 磁性層、
 16 … 保護層、
 17 … プラズマ重合膜、
 19 … 保護膜、
 54 … 直流、交流および周波数可変型電源、
 56 … 油回転ポンプ、
 57 … 液体窒素トラップ、
 58 … 油拡散ポンプ、
 59 … 真空コントローラ、

実施例 2

実施例1のサンプル1において、保護層16上にさらにプラズマ重合膜保護層17を設け、その上に保護膜19を設けて、サンプル1と同様に光磁気ディスクを作成した。この場合保護層17として用いた重合膜は下地層12と同様にプラズマ重合膜1である。これをサンプルAとする。

このサンプルAについて、実施例1と同様にC/N比とビットエラーレイトを測定した。ただし、保存時間は2000時間とした。この結果を以下に示す。

C/N比 (dB)	初期	55.6
	保存後	-0.1
ビットエラーレイト ($\times 10^{-6}$)	初期	7.8
	保存後	8.1

なお、このような効果は、相転移型のTe-Ge、TeO_x、Te-Se等の記録層でも同様に実現した。

111 … 被処理基板、

511、512 … 原料ガス源、

521、522 … マスフローコントローラ、

551、552 … 電極

特許出願人 ティーディーケイ株式会社

代理人 弁理士 石 井 陽 一



FIG. 1

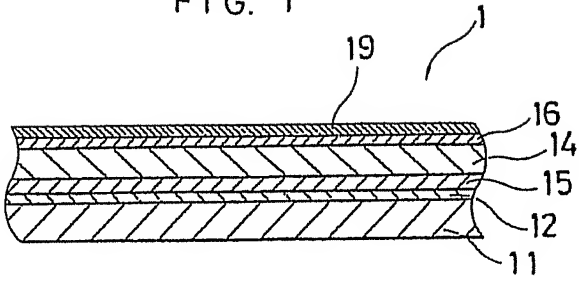


FIG. 2

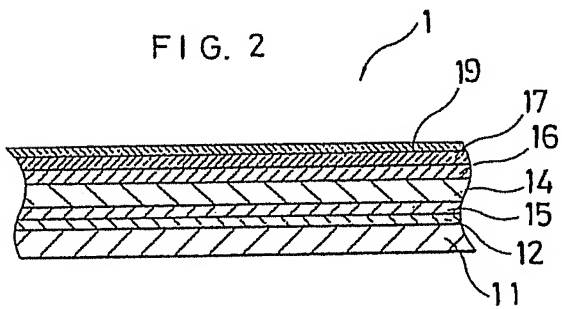


FIG. 3

